

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-15129

(P2001-15129A)

(43) 公開日 平成13年1月19日 (2001.1.19)

(51) Int.Cl.
H 01 M 8/02

識別記号

F I
H 01 M 8/02テマコト(参考)
K 5 H 0 1 8
E 5 H 0 2 64/86
8/124/86
8/12

T

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平11-185926

(22) 出願日 平成11年6月30日 (1999.6.30)

(71) 出願人 000006633

京セラ株式会社

京都府京都市伏見区竹田烏羽殿町6番地

(72) 発明者 西原 雅人

鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内

(72) 発明者 重久 高志

鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内

Fターム(参考) 5H018 AA06 AS03 CC03 EE13

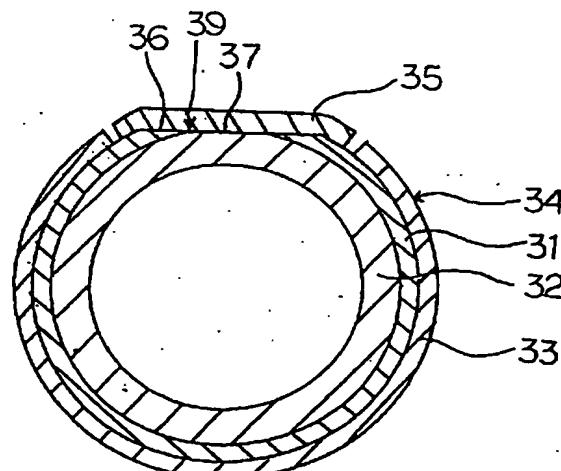
5H026 AA06 CV02 EE13 HH05

(54) 【発明の名称】 固体電解質型燃料電池セル

(57) 【要約】

【課題】 空気極と固体電解質との界面反応を抑制して接合強度を向上するとともに、長期的に安定した出力性能を維持できる固体電解質型燃料電池セルを提供する。

【解決手段】 少なくともLa、希土類元素(La以外)およびMnを含有するペロブスカイト型複合酸化物からなる円筒状の空気極32の外面に、希土類元素を含有する部分安定化または安定化ZrO₂からなる固体電解質31、燃料極33が順次形成された固体電解質型燃料電池セルにおいて、固体電解質31中にMnを含有するとともに、固体電解質31の燃料極33側の表層部におけるMn量が0.3~1.2重量%である。



【特許請求の範囲】

【請求項1】少なくともLa、Ca、YおよびMnを含有するペロブスカイト型複合酸化物からなる円筒状の空気極の外面に、希土類元素を含有する部分安定化または安定化ZrO₂からなる固体電解質、燃料極が順次形成された固体電解質型燃料電池セルにおいて、前記固体電解質中にMnを含有するとともに、前記固体電解質の燃料極側の表層部におけるMn量が0.3～1.2重量%であることを特徴とする固体電解質型燃料電池セル。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、円筒状の空気極の外面に、希土類元素を含有する部分安定化または安定化ZrO₂からなる固体電解質、燃料極が順次形成された固体電解質型燃料電池セルに関するものである。

【0002】

【従来技術】従来より、固体電解質型燃料電池はその作動温度が900～1050°Cと高温であるため発電効率が高く、第3世代の発電システムとして期待されている。

【0003】一般に固体電解質型燃料電池セルには、円筒型と平板型が知られている。平板型燃料電池セルは、発電の単位体積当たり出力密度は高いという特徴を有するが、実用化に関してはガスシール不完全性やセル内の温度分布の不均一性などの問題がある。それに対して、円筒型燃料電池セルでは、出力密度は低いものの、セルの機械的強度が高く、またセル内の温度の均一性が保てるという特徴がある。

【0004】両形状の固体電解質型燃料電池セルとも、それぞれの特徴を生かして積極的に研究開発が進められている。

【0005】円筒型燃料電池セルは、図2に示すように開気孔率30～40%程度のLaMnO₃系材料からなる多孔性の空気極支持管2を形成し、その表面にY₂O₃、安定化ZrO₂からなる固体電解質3を被覆し、さらにこの表面に多孔性のNi-ジルコニアの燃料極4が設けられている。

【0006】燃料電池のモジュールにおいては、各セルはLaCrO₃系の集電体（インターコネクタ）5を介して接続される。発電は、空気極支持管2内部に空気（酸素）6を、外部に燃料（水素）7を流し、1000～1050°Cの温度で行われる。また、空気極としての機能を合わせ持つ空気極支持管2材料としては、LaをCaで20原子%又はSrで10～15原子%置換した固溶体材料が用いられている。

【0007】上記のような燃料電池セルを製造する方法としては、例えば絶縁粉末を押出成形法などにより円筒状に成形後、これを焼成して円筒状支持管を作製し、この支持管の外周面に空気極、固体電解質、燃料極、集電体のスラリーを塗布してこれを順次焼成して積層する

か、あるいは円筒状支持管の表面に電気化学的蒸着法（EVD法）やプラズマ溶射法などにより空気極、固体電解質、燃料極、集電体を順次形成することも行われている。

【0008】近年ではセルの製造工程を簡略化し且つ製造コストを低減するために、各構成材料のうち少なくとも2つを同時焼成する、いわゆる共焼結法が提案されている。この共焼結法は、例えば、円筒状の空気極支持管の成形体に固体電解質成形体及び集電体成形体をロール状に巻き付けて同時焼成を行い、その後固体電解質層表面に燃料極層を形成する方法である。

【0009】この共焼結法は非常に簡単なプロセスで製造工程数も少なく、セルの製造時の歩留まり向上、コスト低減に有利である。このような共焼結法による燃料電池セルでは、Y₂O₃、安定化または部分安定化ZrO₂からなる固体電解質を用い、この固体電解質に熱膨張係数を合致させる等のため、空気極材料として、LaMnO₃からなるペロブスカイト型複合酸化物のLaの一部をYおよびCaで置換したものが用いられている（特開平10-162847号公報等参照）。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上述した共焼結法により円筒型燃料電池セルを作製すると、空気極と固体電解質との界面に、空気極と固体電解質を構成するそれぞれの成分元素が界面で相互間に拡散し、固体電解質からのYと、空気極からのCa、Yなどが、空気極と固体電解質との界面にCaZrO₃、Y₂O₃の反応生成物及び分解物を析出し、発電性能において固体電解質と空気極との界面の分極値が高く、出力が時間とともに急激に劣化していくという問題があった。

【0011】特に、CaZrO₃の反応生成物においては、固体電解質、空気極および集電体の三相界面に析出するため、発電性能において固体電解質と空気極との界面の分極値が高く、出力が時間とともに急激に劣化していくという問題があった。

【0012】また、希土類元素Yの酸化物の熱膨張係数は、セル構成部材、例えば、固体電解質や空気極と異なるために、共焼結時や、それ以降の熱処理工程において、空気極から固体電解質が剥離するという問題があった。

【0013】また、従来の空気極材料は、La、CaおよびYからなるAサイトと、MnからなるBサイトとの比（A/B比）が0.995～1.000の定比に近い組成であるために、共焼結の際Mnの蒸発・拡散に伴って過剰となったAサイト成分が分解し易く、その結果、分解物が固体電解質側へ向かって拡散し、Ca、Y元素が空気極と固体電解質との界面に酸化物として高濃度で析出しやすくなるという問題があった。

【0014】本発明は、空気極と固体電解質との界面反応を抑制して接合強度を向上するとともに、長期的に安

定した出力性能を維持できる固体電解質型燃料電池セルを提供することを目的とする。

【0015】

【課題を解決するための手段】本発明の固体電解質型燃料電池セルは、少なくともLa、Ca、YおよびMnを含有するペロブスカイト型複合酸化物からなる円筒状の空気極の外面に、希土類元素を含有する部分安定化または安定化ZrO₂からなる固体電解質、燃料極が順次形成された固体電解質型燃料電池セルにおいて、前記固体電解質中にMnを含有するとともに、前記固体電解質の燃料極側の表層部におけるMn量が0.3～1.2重量%である。ここで、固体電解質中における全Mn量は全量中0.8～1.5重量%であることが望ましい。

【0016】

【作用】La、Ca、YおよびMnを含有するペロブスカイト型複合酸化物からなる円筒状の空気極と、その外面の希土類元素を含有する部分安定化または安定化ZrO₂からなる固体電解質を共焼結（同時焼成）すると、共焼結時に空気極を構成するそれぞれの成分元素の中でもMn元素が他のLa、Ca、Yに比べとりわけ拡散（蒸発及び固相内の拡散）が速く、しかもこの空気極からのMnの拡散量は固体電解質と空気極間の反応生成物等の生成量に因果関係が有る。

【0017】即ち、空気極中のBサイトを構成するMnが固体電解質側に拡散すると、必然的に空気極中のAサイトを構成するLa、Ca、Yが過剰となり、分解して、空気極と固体電解質との間に拡散し、ここで、希土類元素酸化物、例えばY₂O₃の析出と固体電解質との反応により生成したCaZrO₄が生成し、発電性能において固体電解質と空気極との界面の分極値が高く、出力が時間とともに急激に劣化していく。また、Y₂O₃の酸化物の熱膨張係数は、セル構成部材、例えば、固体電解質や空気極と異なるために、共焼結時や、それ以降の熱処理工程において、空気極から固体電解質が剥離し易い。

【0018】また、従来の空気極材料は、La、Ca、YからなるAサイトと、MnからなるBサイトとの比（A/B比）が0.995～1.000の定比に近い組成であるために、共焼結の際Mnの蒸発・拡散に伴って過剰となったAサイト成分が分解し易く、その結果、分解物が固体電解質側へ向かって拡散し、希土類元素であるY元素が空気極と固体電解質との界面に酸化物として高濃度で析出し易い。

【0019】本発明の固体電解質型燃料電池セルでは、予め空気極材料として、Mnリッチのペロブスカイト型複合酸化物を使用し、つまり、固体電解質の燃料極側の表層部におけるMn量が0.3～1.2重量%となるように、La、希土類元素等からなるAサイトと、MnからなるBサイトとの比（A/B比）を1より小さくし、空気極からMnが拡散したとしてもAサイト過剰となら

ないようにすることにより、空気極のAサイト構成成分La、Ca、Yが空気極と固体電解質との界面に拡散することを防止でき、固体電解質と空気極との界面の分極値を低くして、出力密度の経時変化を小さくできるとともに、空気極からの固体電解質の剥離を防止できる。

【0020】以上のことから、セル製造及び発電時において固体電解質層と空気極層との界面反応を抑制することができ、これに伴い初期の高い出力密度を長時間にわたり維持できる。

【0021】

【発明の実施の形態】本発明における固体電解質型燃料電池セルは、図1に示すように、円筒状の固体電解質31の内面に空気極32、外面に燃料極33を形成してセル本体34が構成されており、このセル本体34の外面に、空気極32と電気的に接続する集電体35が形成されている。

【0022】即ち、固体電解質31の一部に切欠部36が形成され、固体電解質31の内面に形成されている空気極32の一部が露出しており、この露出面37および

20 切欠部36近傍の固体電解質31の両端部表面が集電体35により被覆され、集電体35が、固体電解質31の両端部表面、および固体電解質31の切欠部36から露出した空気極32の表面に接合されている。

【0023】空気極32と電気的に接続する集電体35はセル本体34の外面に形成され、ほぼ段差のない連続同一面39を覆うように形成されており、燃料極33とは電気的に接続されていない。この集電体35は、セル同士を接続する際に、他のセルの燃料極にNiフェルトを介して電気的に接続され、これにより燃料電池モジュールが構成される。連続同一面39は、固体電解質成形体の両端部と空気極成形体の一部とが連続したほぼ同一面となるまで、固体電解質成形体の両端部間を研磨することにより形成される。

【0024】固体電解質31は、例えば3～20モル%のY₂O₃、あるいはYb₂O₃を含有した部分安定化あるいは安定化ZrO₂が用いられ、このうちでも3～20モル%のY₂O₃を含有した部分安定化あるいは安定化ZrO₂が望ましい。

【0025】また、空気極32は、LaおよびMnを含有するペロブスカイト型複合酸化物を主成分とし、これにCa、希土類元素のうち少なくとも一種を含有するものである。希土類元素としては、Y、Nd、Dy、Er、Yb等があり、このうちでもYが望ましい。燃料極33としては、例えば、50～80重量%Niを含むZrO₂（Y₂O₃含有）サーメットが用いられる。

【0026】集電体35は、金属元素としてLa、CrおよびMgを含有するペロブスカイト型複合酸化物を主結晶とするものであり、希土類元素やアルカリ土類金属元素を含有するものであっても良い。集電体35には、50 さらにMgO結晶を含有することが、集電体35の熱膨

張係数を高くして、固体電解質31や空気極32のそれと一致させることができると望ましい。

【0027】集電体35や燃料極33としては、上記例に限定されるものではなく、公知材料を用いても良い。上記材料からなる固体電解質31の熱膨張係数は、ほぼ $10.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ である。

【0028】そして、本発明の固体電解質型燃料電池セルでは、固体電解質中にMnを含有するとともに、固体電解質の燃料極側の表層部におけるMn量が0.3~1.2重量%であることを特徴とする。

【0029】ここで、Mn拡散に伴う固体電解質の表層部への到達量を上記範囲に定めたのは、表層部におけるMn量が0.3重量%より少ない場合には、空気極のA/Bサイト比の出発組成はほぼ定比に近く、セル製造時のMn拡散によりAサイト成分量がより過剰となり、このAサイト成分の過剰分が分解し界面反応を促進するからである。

【0030】一方、表層部におけるMn量が1.2重量%よりも多い場合には、出発組成の段階からBサイト成分が過剰の不定比組成、つまりMnリッチ組成のため、Mn拡散によりペロブスカイトの組成変動が生じてもAサイト成分の分解は起こらない。しかしながら、空気極の焼結性向上のため緻密になりすぎ、セル発電時にガス透過不足となり性能の劣化を伴うからである。

【0031】尚、固体電解質中における全Mn量は全量0.8~1.5重量%であることが望ましい。

【0032】本発明の固体電解質型燃料電池セルは、以下のようにして作製される。先ず、例えば所定の調合組成に従い La_2O_3 、 Y_2O_3 、 CaO 、 MnO_2 の素原料を秤量・混合した後、 1500°C 程度の温度で2~10時間焼成し、その後 $4\sim 8 \mu\text{m}$ の粒度に調製する。この際、セル製造の際の固体電解質の表層部へのMn拡散による到達量が0.3~1.2重量%の範囲になるようなMn含有量、すなわちA/Bサイトの原子比率を調整する必要がある。

【0033】空気極は、 ABO_3 で表されるペロブスカイト型複合酸化物であり、 La 、 Ca 、 Y からなるAサイトと、 Mn からなるBサイトとの比(A/B比)が $0.94\sim 0.99$ であることが望ましいため、原料粉末は、そのA/B比が焼結体よりも小さくする必要がある。

【0034】調製した粉体に、バインダーを混合、混練し押出成形法により円筒状の空気極成形体を作製し、さらに脱バインダー処理し、 $1200\sim 1250^{\circ}\text{C}$ で仮焼を行うことで空気極仮焼体を作製する。

【0035】固体電解質31用のシートは、例えば3~20モル%の Y_2O_3 あるいは Yb_2O_3 を含有した部分安定化あるいは安定化 ZrO_2 からなる粉末を $0.1\sim 5 \mu\text{m}$ の大きさに調製し、市販の溶媒、分散剤、バインダーを所定濃度添加しドクターブレード等の方法によ

り $50\sim 100 \mu\text{m}$ の厚さのシートを作製する。

【0036】集電体35用のシートは、上記固体電解質31同様、 LaCrO_3 系材料からなる粉末を用いてドクターブレード等の方法により $50\sim 100 \mu\text{m}$ の厚さのシートを作製する。

【0037】そして、空気極仮焼体の表面に、固体電解質シート、集電体シートをそれぞれ貼り付け、これを $1400\sim 1550^{\circ}\text{C}$ の温度で2~10時間大気中焼成することにより得られる。この焼成により、空気極からMnが固体電解質へ拡散するが、この拡散によっても、空気極のA/B比は $0.94\sim 0.99$ と1よりも小さくなる。

【0038】また、燃料極33は、70~90重量% Ni と ZrO_2 からなる(Y_2O_3 含有)組成を有し、固体電解質表面にシートとして貼り付けるか、あるいはスラリーを塗布するかにより作製する。焼成は、大気中 $1400\sim 1550^{\circ}\text{C}$ の温度で2~10時間行うが、この場合、固体電解質、空気極、集電体の共焼結を行う際に同時に焼成しても構わない。

【0039】以上のように構成された固体電解質型燃料電池セルでは、固体電解質の燃料極側の表層部におけるMn量を0.3~1.2重量%としたので、 La 、 Ca 、 Y からなるAサイトと、 Mn からなるBサイトとの比(A/B比)を1よりも小さくし、空気極からMnが拡散したとしてもAサイト過剰とならないようにすることにより、空気極のAサイト構成成分 La 、 Ca 、 Y が空気極と固体電解質との界面に拡散することを防止でき、固体電解質と空気極との界面の分極値を低くして、出力の経時変化を小さくできるとともに、空気極からの固体電解質の剥離を防止できる。

【0040】尚、本発明の燃料電池セルは、固体電解質の片面に空気極、他面に燃料極が形成されていればよく、その構造は図1に限定されるものではない。

【0041】

【実施例】市販の純度99.9%以上の La_2O_3 、 Y_2O_3 、 CaCO_3 、 MnO_2 を出発原料として、ペロブスカイトのA/Bサイトの原子比率が異なる組成になるよう調合し、複数種の空気極材料を作製し、押出成形により円筒状の空気極成形体を作製し、これを 1250°C で仮焼し、空気極仮焼体を作製した。

【0042】次に、8モル% Y_2O_3 部分安定化 ZrO_2 粉末を用いて $100 \mu\text{m}$ の固体電解質シートを作製した。さらに、市販の純度99.9%以上の La_2O_3 、 Cr_2O_3 、 MgO を出発原料として、 $\text{La}(\text{Mg}_{0.5}\text{Cr}_{0.5})_{0.9}\text{O}_3$ を満足する組成の粉末を用いてドクターブレード法により $100 \mu\text{m}$ の厚さの集電体シートを作製した。

【0043】空気極仮焼体に固体電解質シートを、その両端部が開口するようにロール状に巻き付けた後、仮焼し、次に固体電解質シートの両端部間に空気極を露出さ

せるように平坦に研磨し、この部分に集電体シートを積層して大気中1500°Cで6hrの条件で共焼結体を作製した。

【0044】次に、円筒型セルを作製するため、共焼結体表面に燃料極の形成、また前記共焼結体片端部に封止部材の接合を、以下のようにして行った。先ず、NiO粉末にZrO₂ (8mol%Y₂O₃含有)粉末を重量比で80:20になるように混合した混合粉末に水を溶媒として加えて燃料極スラリーを調製し、厚さ50μmの燃料極スラリーを共焼結体表面に塗布乾燥した。

【0045】次に、Y₂O₃を8mol%の割合で含有する平均粒子径が1μmのZrO₂粉末に水を溶媒として加えてスラリーを調製し、このスラリーに前記共焼結体の片端部を浸漬し、厚さ100μmになるように片端部外周面に塗布し120°Cの温度で1hr乾燥した。

【0046】封止部材としてのキャップ形状を有する成形体は、前記スラリー組成と同組成の粉末を用いて静水圧成形(ラバープレス)を行い切削加工した。その後、前記スラリーを被覆した前記共焼結体片端部を封止部材用成形体に挿入した。

【0047】その後、大気中1400°Cの温度で2hr*

*焼成を行うことにより、燃料極膜の形成と封止部材による接合を同時に行った。

【0048】以上の工程を経て作製した各円筒型セルを用いて、固体電解質の表層部のMn拡散量と、固体電解質と空気極との界面に生成する反応生成物を確認するための試料を作製した。まず、燃料極を形成する前の円筒型共焼結体(空気極/固体電解質/集電体)を準備し、長さ10mm程度に切り出した試料の固体電解質表面をEPMAを用いた定量分析により存在する全成分の定量を行った。それから、Mn成分の全成分に対する含有濃度を算出した。尚、EPMAにより分析できるのは、固体電解質の表面から5μmまでの深さである。よって、この部分が表層部となる。

【0049】次に、作製した円筒型セルから長さ20mm程度に切り出した試料を準備し、希釈した塩酸溶液中に一昼夜浸漬し、空気極を溶解した。固体電解質は、固体電解質の空気極と接した側からXRD分析により相の同定を行った。さらに円筒型セルから空気極のみを切り出して密度測定を行った。その結果を表1に示す。

20 【0050】

【表1】

試料 No.	固体電解質 表層部 Mn量 重量%	空気極、固体電解質の界面の反応相	空気極密度 (%)	出力密度 W/cm ²	
				初期	1000hr
* 1	0.27	CaZrO ₃ , Y ₂ O ₃	62.2	0.26	0.22
2	0.30	—	62.2	0.31	0.31
3	0.52	—	62.5	—	—
4	0.63	—	64.1	—	—
5	0.67	—	64.3	0.31	0.33
6	0.82	—	64.7	0.35	0.39
7	0.89	—	65.1	—	—
8	0.95	—	65.4	0.34	0.37
9	1.20	—	66.6	—	—
* 10	1.28	Mn ₂ O ₃	71.6	0.34	0.16

*印は本発明の範囲外の試料を示す。

【0051】この表1より、固体電解質の表層部におけるMn量が0.3重量%よりも少ない試料No.1は界面にCaZrO₃とY₂O₃が生成した。一方、表層部におけるMn量が1.2重量%よりも多い試料No.10では、界面のCaZrO₃とY₂O₃は消失するものの、Mn₂O₃が生成し、空気極密度が高くなることが判る。

【0052】また、本発明者等は、上記試料No.1、2、5、6、8、10について、セルの出力密度を測定し、その結果を表1に併せて記載した。発電は、1000°Cでセルの内側に空気を、外側に水素を流し出力密度が安定した際の初期値と1000hr保持後の値をそれぞれ測定した。

【0053】最もMn量が少なく界面に反応物を形成した試料No.1のセルは、初期値が0.26W/cm²までしか到達せず、しかも保持時間とともに出力密度が徐々に劣化していった。一方、試料No.2、5、6、8

のセルは、出力値が初期の段階で0.30W/cm²を上回り、1000時間経過後も出力値がほぼ安定、若しくは増加していく傾向が見られた。試料No.10のセルは、初期値は0.30W/cm²を上回ったが、時間とともに急激に劣化することが確認された。

40 【0054】従って、固体電解質の表層部におけるMn量が0.3重量%よりも小さい場合には固体電解質と空気極との界面の分極値が高く、初期状態の出力密度が小さく、また、出力密度が時間とともに急激に劣化し、1.2重量%よりも大きくなると、Mn₂O₃が生成し、空気極密度が高くなり、それに伴いガスの透過性が悪化して出力密度の経時変化が大きいことが判る。

【0055】

【発明の効果】本発明の固体電解質型燃料電池セルでは、固体電解質の燃料極側の表層部におけるMn量を0.3~1.2重量%とすることにより、空気極のAサ

イド構成成分La、Ca、Yが空気極と固体電解質との

界面に拡散することを防止でき、固体電解質と空気極との界面の分極値を低くして、出力密度の経時変化を小さくできるとともに、空気極からの固体電解質の剥離を防止でき、安定した発電性能を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の固体電解質型燃料電池セルを示す斜視図である。

* 【図2】従来の固体電解質型燃料電池セルを示す断面図である。

【符号の説明】

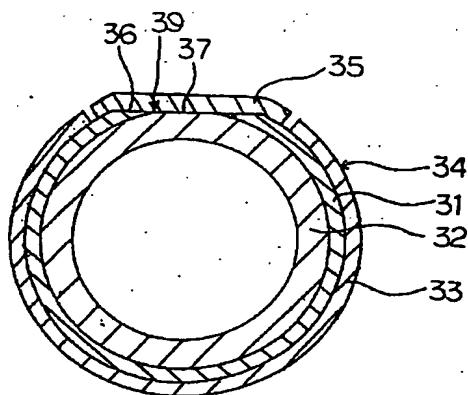
31 … 固体電解質

32 … 空気極

33 … 燃料極

* 35 … 集電体

【図1】



【図2】

